

MANUFACTURE METHOD OF SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

Patent Number: JP5003138
Publication date: 1993-01-08
Inventor(s): DOI HIDEJI; others: 02
Applicant(s):: SUMITOMO CHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP5003138
Application Number: JP19910295534 19911112
Priority Number(s):
IPC Classification: H01G9/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide the title manufacturing method of solid electrolytic capacitor having the excellent dielectric characteristics and excellent bond properties of dielectric oxide film onto the polyaniline solid electrolyte in high yield.

CONSTITUTION: The title solid electrolytic capacitor is manufactured by a method wherein a tantalum oxide film to be a dielectric by anode-oxidizing tantalum is provided on the tantalum and then said film is coated with the mixed solution of polyaniline and an aromatic polyamyl acid to be dried up, next the film is processed with polystyrene sulfonic acid water solution so that said polyaniline may be doped with sulfonic acid ions to be turned into a conductive film and finally, a terminal is provided on the film to manufacture the title solid electrolytic capacitor.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-3138

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 G 9/02

識別記号

3 3 1

庁内整理番号

7924-5E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-295534

(22)出願日 平成3年(1991)11月12日

(31)優先権主張番号 特願平2-308347

(32)優先日 平2(1990)11月13日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 土居 秀二

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72)発明者 大西 敏博

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72)発明者 館野 辰男

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74)代理人 弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

(54)【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

(57)【要約】

【目的】誘電特性が良好で、誘電体酸化膜とポリアニリン固体電解質との密着性が良好な固体電解コンデンサを歩留りよく製造できる製法を提供する。

【構成】タンタルを陽極酸化して誘電体となる酸化タンタル被膜をタンタル上に設け、該被膜上にポリアニリンと芳香族ポリアミック酸の混合溶液を塗布、乾燥し、次いでポリスチレンスルホン酸水溶液で処理してスルホン酸イオンを該ポリアニリンにドーブして導電性膜とし、次いで該膜上に端子を設けて固体電解コンデンサを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属電極の表面を化成処理して形成した誘電体である金属酸化膜上に固体電解質の層を形成し、次いでその上に電極を形成して固体電解コンデンサを製造する方法において、ポリアニリンに対して高分子バインダーを1～25重量%を含む溶液より該金属酸化膜上にポリアニリンと高分子バインダーの混合膜を形成し、次いで該ポリアニリンに陰イオンを添加することにより固体電解質の層を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は導電性ポリアニリンを電解質として用いた固体電解コンデンサの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、固体電解コンデンサは、金属電極とそれに積層された誘電体である金属酸化膜上に二酸化マンガン等の電解質の層を設け、その上に電極を形成することにより製造されている。また、最近において電解酸化重合により得られるポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子を固体電解コンデンサの電解質として用いることが特開昭60-244017号、同60-2315号および同63-173313号公報において提案されている。それらにおいては表面が多孔質化された金属酸化膜を有する金属電極上でピロールやアニリンの重合体薄膜を電解酸化により作成し、導電性高分子の電解質としている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の方法で絶縁体である酸化物膜上に導電性高分子電解質を電解重合で作成するためには、予め該酸化物膜の上に化学重合で薄く導電層を形成することが必要であった。また、個々のコンデンサ素子上に重合する必要があるが、工業的な量産性に問題があった。このような実情から高導電性電解質として使用できる導電性高分子膜のより簡便で、品質的にも良好な固体電解コンデンサを与える工業的に有利な製造方法が求められていた。また、本発明者らの検討によると、塗布法により金属酸化膜上に形成したポリアニリン膜をドーピング処理すると剥離が生ずることが多々見られ、また、低容量や高損失のコンデンサが得られることがあった。したがって該酸化物膜と固体電解質は密着性が良いことが必要であり、悪い場合、生産における製品の品質の劣化や均一性等に問題が生じ、製造上歩留りが低下したり、また使用における耐久性に問題が生じる。本発明者らは鋭意検討の結果、ポリアニリンに高分子バインダーを加えることによりコンデンサとしての性能を損なうことなく、金属酸化膜上に形成したポリアニリン膜の密着性が向上することを見出した。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属電極の表面を化成処理して形成した誘電体である金属酸化膜上に固体電解質の層を形成し、次いでその上に電極を形成して固体電解コンデンサを製造する方法において、ポリアニリンに対して高分子バインダーを1～25重量%を含む溶液より該金属酸化膜上にポリアニリンと高分子バインダーの混合膜を形成し、次いで該ポリアニリンに陰イオンを添加することにより固体電解質の層を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法を提供するためである。

【0005】本発明は、固体電解コンデンサの導電性高分子電解質膜の製造法について鋭意検討の結果、ポリアニリンを有機溶媒に溶解した溶液と高分子バインダーとの混合溶液を用いて誘電体となる金属の酸化被膜の上にポリアニリン膜を作成し、陰イオンを添加することにより、優れた電解質となり、しかも、該酸化膜と良好な密着性を有し、特性の良好な固体電解コンデンサを歩留りよく製造できることを見出し達成されたものである。

【0006】以下、本発明について詳述する。本発明において用いる金属電極は誘電体酸化皮膜を形成できるものであればよく、タンタル、アルミニウムまたはアルミニウム合金、ニオブ、チタニウムが例示される。表面に誘電体である酸化被膜を形成する方法としては、公知の方法、例えば陽極酸化法または空気酸化法が使用できる。表面積の大きい多孔質膜を得るには陽極酸化法が好ましい。陽極酸化の前に有効な表面積を大きくするためには、金属表面を電解エッチングする方法、金属粉を焼結する方法など、公知の方法を利用することができる。

【0007】本発明に用いるポリアニリンの合成方法としては、酸化剤で酸化重合する方法（以下化学酸化重合）、または電極を用いて電気化学的に重合する方法（以下電解酸化重合）など公知の方法が採用できる。化学酸化重合においてはポリアニリンの合成はアニリンの酸性溶液と酸化剤とを混合することにより行なわれる。用いる酸化剤は標準水素電極（NHE）に対する酸化還元電位が0.6V以上のものを用いると重合収率や特性の良好なアニリンを得ることができるので好ましい。これ以下ではアニリンが重合しない。また、あまり電位が高いとアニリンの分解が生じるのでNHEに対して2.5V以上のものは好ましくない。

【0008】酸化剤の例としては、第二鉄塩、過硫酸塩、過酸化水素、重クロム酸塩などを用いることができる。具体的には、第二鉄塩としては過塩素酸第二鉄、過ヨウ素酸第二鉄、ホウフッ化第二鉄、ヘキサフルオロリン酸第二鉄、硫酸第二鉄、硝酸第二鉄、塩化第二鉄等が、過硫酸塩としては過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムが、また重クロム酸塩としては重クロム酸カリウム、重クロム酸ナトリウムが例示されるが、これらに限定されるものではない。またこれらの酸化剤のなかで過塩素酸第二鉄、過ヨウ素酸第二鉄、ホ

10

20

30

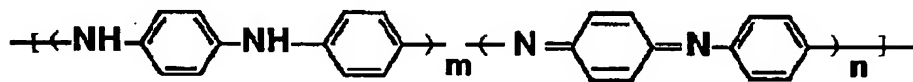
40

50

ウフ化第二鉄、ヘキサフルオロリン酸第二鉄、過硫酸アンモニウム、過酸化水素が良好な結果を与えるので特に好ましい。これらの酸化剤は単独で用いてもよいし、2種類以上混合して用いても良い。金属酸化膜を被覆するためには溶解性の優れたポリアニリンが必要であり、用いる酸化剤の量はアニリンに対してモル数で0.1倍～5倍が好ましく、0.1倍～2倍がより好ましく、0.5倍～2倍が特に好ましい。これらの過酸化水素以外の酸化剤の陰イオンあるいは酸化反応後に生成する陰イオンはポリアニリンに取り込まれるが、溶解する際に除くので、特に制限はない。

【0009】電解酸化重合でポリアニリンを合成するには、電解条件で安定な酸の存在下でアニリンを電解重合すれば良い。アニリンの酸性水溶液を用いて電解酸化重合する方法として種々の方法を用いることができる。具体的には定電流法、定電位法、定電圧法、電位走査法、電位ステップ法を挙げることができるが、通電電流量を制御するためには定電流法、定電位法が好ましい。電解酸化重合における電流密度は、アニリン濃度、酸濃度、重合温度によっても異なるが、通常0.001～500 mA/cm²の範囲である。特に、0.01～50 mA/cm²が好ましく、より好ましくは0.1～20 mA/cm²の範囲が特に好ましい。定電位法、定電圧法では電流密度が前記範囲に入るように条件を選べばよい。例えば、定電位法の場合はAg/AgCl電極に対して0.8～1.0Vが好ましく、0.8～2.0Vが特に好ましい。

【0010】上記の両方法において、重合に用いられる酸としては、アニリンの化学酸化重合や電解酸化重合下で安定であり、アニリンと塩を形成し、アニリンを水溶液中に溶解させるものであればいずれの酸でもよい。具体的には過塩素酸、ホウフ化水素酸、ヘキサフルオロリン酸、過ヨウ素酸、硫酸、塩酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等が例示されるが、過塩素酸、ホウフ化水素酸、ヘキサフルオロリン酸、過ヨウ素酸が良好な結果を与えるので好ましい。これらの酸の濃度は用いるアニリンの当量以上使用すればよく、通常は0.1規定以上で用いればよい。



$$(0 \leq m \leq 1, 0 \leq n \leq 1, m+n=1)$$

【0014】ポリアニリンを溶かす溶媒としては、ポリアニリンを十分に溶解させることのできるものであれば、特に制限はない。具体的にはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが例示されるが、溶解性の大きなN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルア

【0011】反応に用いるアニリン濃度には特に限定はない。上限は、通常酸性溶液に溶解する濃度であるが、反応によりアニリンは酸化されてポリアニリンとして析出するため、溶解濃度以上用いても反応中に溶解し、反応するために特に問題はない。下限も特に限定はないが、あまり低濃度では効率的でないので通常は0.1モル/リットル以上で用いるのが好ましい。使用されるアニリンの純度は特に限定されないが、95%以上のものが好ましい。反応はアニリンを含む酸性溶液、またはアニリン塩のスラリーを含む液を、化学酸化重合では酸化剤をそのまま、あるいは酸化剤を含む溶液を加えて攪拌すればよく、一方、電解酸化重合では上記の液を、電極を有する電解槽に投入し、電解すればよい。反応温度、反応時間には特に制限はないが、通常はアニリンを含む溶液の凝固点以上沸点以下で行うが、溶解性の高いポリアニリンを得るためには50℃以下、より好ましくは40℃以下で反応するのがよい。反応時間は特に制限されず、用いる酸化剤や通電電流量を考慮して適宜決めることができるが、一般には5分から100時間の範囲であり、より好ましくは10分から50時間の範囲が实际的である。

【0012】これらの合成方法の中では、溶解性の優れたポリアニリンがより容易に得られるということから化学酸化重合が好ましい。重合して得たポリアニリンは反応に用いた酸化剤あるいは酸から由来する陰イオンを取り込んでおり、溶解性を上げるために溶解前に陰イオンを取り除くことが好ましい。陰イオンを取り除く方法としては、ポリアニリン骨格と反応しないアルカリ性化合物を接触させればよい。用いるアルカリとしては例えば、重合で得たポリアニリンを投入後に、溶液のpHが1以上になるようなものであれば、特に制限はないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア水、ヒドラジン、アルキルアミンなどが挙げられる。このようにして得られたポリアニリンは一般に平均的には下記の繰返し単位を主たる構造としていと言われている。

【0013】

【化1】

セトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましい。溶解時にポリアニリンが完全に溶解せず不溶がある場合には、それを分離した方が好ましいが、必ずしも分離する必要はない。このとき、溶解したポリアニリンの濃度は、ポリアニリン膜成形時に形状を保つのに十分な粘度を持つような範囲であればよく、ポリアニリンの合成法と溶媒の種類にもよるが、通常は0.1～20重量%の範囲であり、好ましくは0.5～15重量%、より好ましくは、

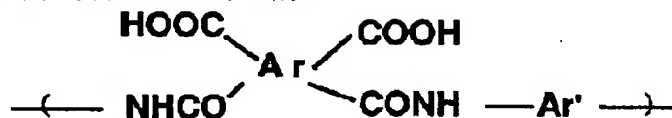
1～10重量%である。

【0015】本発明において高分子バインダーとは、ポリアニリンに用いる溶媒に可溶であり、酸化膜と親和性を持ち、ポリアニリンと良く混ざって、層にしたとき極端に相分離しない、比較的親和性のある高分子物質を意味する。このような高分子物質としては上記の性質を有するものであれば、特に限定されるものではなく、例えば公知の芳香族ポリアミク酸（以下ポリアミク酸と

略す。）、可溶性の芳香族ポリイミド（以下可溶性ポリイミドと略す。）、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、ビニル化合物の重合体等が例示される。具体的にはポリアミク酸としては、下記化2

【0016】

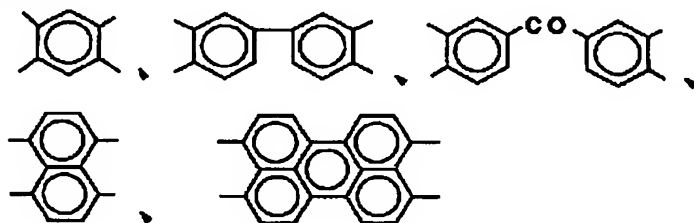
【化2】



（Arは4価の芳香族基、Ar' 2価の芳香族基を示す。）で表される繰り返し単位を有するものであり、Arとしては、下記化3で表される

【0017】

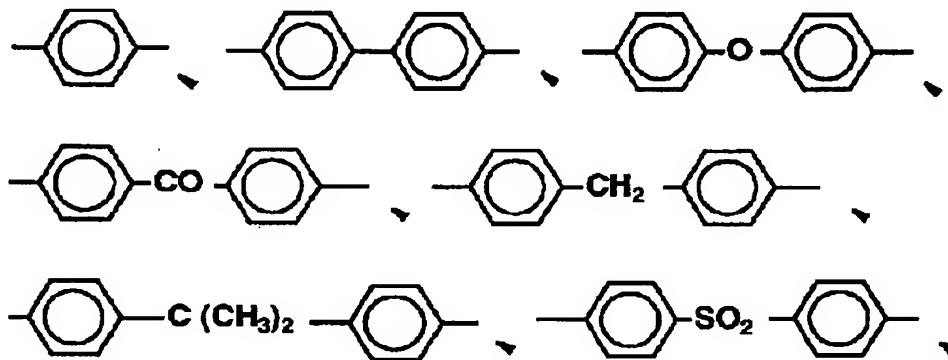
【化3】



等の4価の芳香族基が、Ar'としては、下記化4で表される

【0018】

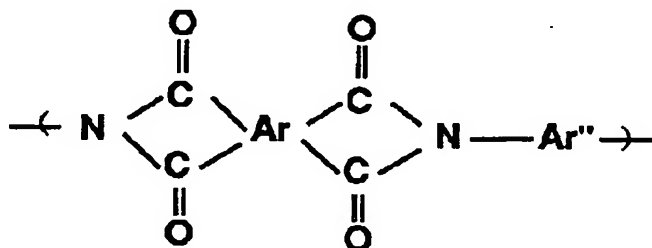
【化4】



等の2価の芳香族基が例示され、また、可溶性ポリイミドとしては下記化5

【0019】

【化5】



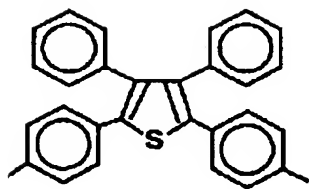
（Arは上記と同じものを意味し、Ar''は複素環を有する2価の芳香族基を示す。）で表される繰り返し単位を有するポリイミドであり、Ar''としては下記化6で

表される

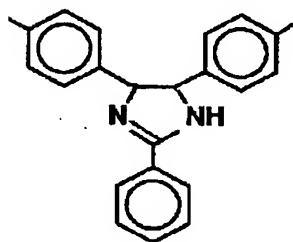
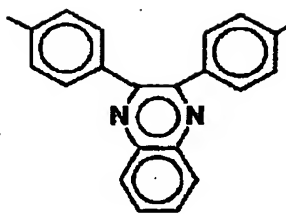
【0020】

【化6】

7



8



等の複素環を有する 2 価の芳香族基が挙げられる。なお、Ar、Ar'、Ar'' は上記芳香環に置換基を有していてもよい。上記ポリアミック酸および可溶性ポリイミドの重合度は特に限定されないが、通常 10 ~ 1000 の範囲、好ましくは 20 ~ 1000 の範囲から適宜選べばよい。また、ビニル化合物の重合体としてはポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等のアクリル系樹脂が例示される。これらの高分子バインダーの中では良好な密着性を与える分子量 300 ~ 10,000 のポリエチレングリコール、あるいはポリアミック酸や可溶性ポリイミドが好ましく、さらに好ましくはポリエチレングリコールあるいはポリアミック酸である。高分子バインダーの量は少なすぎると密着性改善に十分な効果がなく、また多すぎると得られる電解コンデンサの誘電特性に悪影響を及ぼすので好ましくない。高分子バインダーの種類にもよるが、ポリアニリンに対して 1 ~ 25 重量% 混合すればよく、より好ましくは 2 ~ 15 重量% であり、さらに好ましくは 3 ~ 10 重量% である。

【0021】得られた溶液から金属酸化被膜上にポリアニリンと上記高分子バインダーとの混合物の膜（以後ポリアニリン膜と略称する場合がある。）を形成する方法としては、特に限定はないが、ポリアニリンと高分子バインダーとの混合溶液を金属酸化被膜上に塗布する方法の他、キャスト法、ディッピング法などが用いられる。これらの方法を 1 回または 2 回以上行って十分な厚さのポリアニリン膜を得ることができる。次いで溶媒を除いて膜を形成するため乾燥するが、その方法としては公知の方法が採用でき、例えば不活性雰囲気下で加熱乾燥する方法、減圧下で加熱乾燥する方法が一般的である。沸点の高い溶媒を用いた場合、水、メタノール、アセトン等の低沸点の溶媒で置換した後に加熱乾燥しても良い。このようにして作成されるポリアニリンの膜厚は厚すぎると膜内部への陰イオンの添加が困難となり、薄過ぎると強度が不足するため、0.1 ~ 1000 μm の範囲が好ましく、0.5 ~ 100 μm の範囲がより好ましい。

20

30

40

50

【0022】得られたポリアニリン膜に陰イオンを添加する方法、すなわち陰イオンをドーピングする方法としては、加えたい陰イオンからなる酸の溶液にポリアニリン膜を浸漬し、反応させる方法が例示される。この場合、陰イオンは重合時のものと同一であることは必要なく、他の陰イオンに交換してもよい。用いる酸は金属の酸化被膜を容易に腐食せず、ポリアニリン膜に十分な導電性を与えるものであり、pKa が 4 以下のプロトン酸が好ましい。具体的には過塩素酸、ホウフ化水素酸、硫酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸等が例示されるが、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸が良好な結果を与えるので好ましい。ポリアニリン膜を付けた金属をこれらの溶液に浸漬することにより、陰イオンをポリアニリンに添加できる。このときの温度、時間に特に制限はないが、通常 1 分以上、100 時間以内、好ましくは 5 分以上 24 時間以内であり、温度は使用する溶液が凝固しない温度以上であり、溶液の沸点以下である。例えば、水の場合は 0℃ から 100℃ である。酸処理の後には余分の酸を除去することが金属電極を腐食させないことから好ましい。

【0023】ヒドラジンなどの還元性のアルカリ化合物で脱イオン処理を行ったポリアニリンからポリアニリン膜を作成した場合、陰イオン添加に加えて酸化を行う方が高い導電性が得られるので好ましい。酸化方法には特に制限はないが、化学酸化法、電解酸化法が例示される。具体的には、第二鉄塩、過硫酸塩、過酸化水素、重クロム酸塩などの酸化剤による酸化、酸化電位以上での電解酸化、空気による酸化が例示される。これらの方法のうち、酸化剤による方法が実際の好ましい。酸化剤としては、過塩素酸第二鉄、ホウフ化第二鉄、硝酸第二鉄、硫酸第二鉄、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが好ましい。酸化は、成膜後随時行うことができるが、十分な電導度を得るためにはポリアニリンへの陰イオン追加の前、または同時に行うことが好ましい。

【0024】このようにして得られたポリアニリン膜は $10^{-2} \sim 10^2 \text{ S/cm}$ の電導度を示し、固体電解コンデンサの電解質として優れた特性を示す。このポリアニリン膜に、カーボンペーストや銀ペーストなどの一般的に使用される導電性ペーストで端子を形成し、電極（対極）とする。また、常法に従い、エポキシ樹脂等の高分子封止材で封止、または金属容器に封入することによりコンデンサとする。

【実施例】以下に実施例及び比較例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0025】参考例1（アニリンの重合）

0.015モルのアニリンを1規定の過塩素酸水溶液30mlに溶解させた。これに0.015モルの過硫酸アンモニウムを20mlの1規定過塩素酸水溶液に溶かしたものをゆっくりと滴下し、氷冷で1時間反応させた。生成した沈澱を濾過して水洗した。この沈澱を1規定水酸化ナトリウム水溶液に添加して陰イオンを除く処理を行った。処理後、十分に水洗、メタノール洗浄した。処理されたポリアニリンを減圧乾燥機に入れ、60℃で6時間真空乾燥して粉末状ポリアニリンを得た。得られた粉末状ポリアニリンのうち0.08gを3.92gのN-メチル-2-ピロリドンに溶解させた。その際、98.5%以上が溶解した。

【0026】実施例1

p-フェニレンジアミン0.005モルと4,4'-ビフタル酸二無水物0.005モルをN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶かして20.00gの溶液とした。この溶液を窒素雰囲気下、0℃で8時間攪拌し、反応させてポリアミック酸のNMP溶液を得た。次にこのポリアミック酸溶液を参考例1で得られたポリアニリンの溶液にポリアミック酸がポリアニリンに対して5重量%となるように混合した。

【0027】250μm厚のアルミニウム板を用いホウ酸アンモニウム水溶液を電解浴として化成処理を行って形成した厚さ0.12μmの誘電体酸化被膜上に得られたポリアニリンとポリアミック酸混合膜を作成し、一部（面積0.123cm²）を1規定硫酸水溶液で3分間処理して、酸処理を行った。水洗後、減圧乾燥し、カーボンペーストで端子を取り、コンデンサを作成した。この電解コンデンサの特性をLCRメーター（横河ヒューレットパッカード社製4274A）で測定したところ、120Hzで静電容量が65nF/cm²、tanδが5.1%であり、1kHzで静電容量が62nF/cm²、tanδが3.2%であった。酸化膜とポリアニリン膜の密着性は良好であり、セロハン粘着テープによる剥離を調べたが、酸処理後でも殆ど剥離は見られなかった。

【0028】実施例2

実施例1と同様に、0.12μmの誘電体酸化被膜を有

する250μm厚のアルミニウム板にポリアニリン-ポリアミック酸膜を形成し、一部（面積0.144cm²）を1規定ポリスチレンスルホン酸水溶液で3分間処理した。水洗後、減圧乾燥し、カーボンペーストで端子を取り、コンデンサを作成した。この電解コンデンサの特性を測定したところ、120Hzで静電容量が71nF/cm²、tanδが3.6%であり、1kHzで静電容量が66nF/cm²、tanδが7.5%であった。なお、ポリアニリン-ポリアミック酸膜にセロハン粘着テープを貼合後引き剥がしたが、該膜の剥離は見られなかった。

【0029】実施例3

厚さ50μm、純度99.99%のタンタル板（2cm×5cm）に常法の陽極酸化法に従い、1vol%のリン酸水溶液を電解浴として、3mA/cm²で100Vまで定電流化成処理し、その後定電圧化成処理を60分を行い、0.12μm厚の酸化被膜を形成した。この酸化被膜を有するタンタル板上にポリアニリン溶液を流延し、60℃で6時間真空乾燥した。参考例1で得たポリアニリン溶液にポリエチレングリコール（和光純薬（株）製、分子量2000）をポリアニリンに対して5重量%混合して、タンタル板の酸化被膜上に形成したポリアニリン膜の一部（面積0.172cm²）を、1規定ポリスチレンスルホン酸水溶液で5分間処理してポリスチレンスルホン酸イオンを添加した後、水洗し、減圧乾燥した。この処理により、ポリアニリン膜のドーブ部分は黒緑色になり電導度 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ の導体となったが、ドーブされていない部分は 10^{-8} S/cm 以下の絶縁体のままであった。次いで、カーボンペーストでポリアニリン膜のドーブされた部分上に端子を形成し、コンデンサを作成した。この電解コンデンサの特性を測定したところ、120Hzで静電容量が162nF/cm²、tanδが1.4%であり、1kHzで静電容量が162nF/cm²、tanδが1.3%であった。酸化膜とポリアニリン膜の密着性は良好であり、実施例1と同様にセロハン粘着テープによる剥離を調べたが、ポリエチレングリコール混合物薄膜では酸処理後でも殆ど剥離は見られなかった。

【0030】実施例4

参考例1で得たポリアニリン溶液と実施例1で得たポリアミック酸溶液を混合した溶液を用い、実施例3と同様にタンタル板の酸化被膜上にポリアニリン-ポリアミック酸混合膜を形成した。ポリアミック酸の混合割合はポリアニリンに対して5重量%であった。この膜を1規定ポリスチレンスルホン酸水溶液で5分間処理してポリスチレンスルホン酸イオンを添加した後、水洗し、減圧乾燥した。次いで、カーボンペーストでポリアニリン膜のドーブされた部分上に端子を形成し、コンデンサを作成した。この電解コンデンサの特性を測定したところ、120Hzで静電容量が159nF/cm²、t a

$n\delta$ が6.5%であり、1kHzで静電容量が153nF/cm²、 $\tan\delta$ が2.9%であった。酸化膜とポリアニリン膜の密着性は良好であり、実施例1と同様にセロハン粘着テープによる剥離は見られなかった。

【0031】実施例5

200μm厚のチタニウム板を用い、ホウ酸アンモニウムのエチレングリコール溶液を電解浴として75Vで化成処理して形成した厚さ0.17μmの誘電体酸化被膜上に、参考例1で得たポリアニリン溶液と、ポリエチレングリコール(和光純薬(株)製、分子量2000)を10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1250 1251 1252 1253 1254 1255 1256 1257 1258 1259 1260 1261 1262 1263 1264 1265 1266 1267 1268 1269 1270 1271 1272 1273 1274 1275 1276 1277 1278 1279 1280 1281 1282 1283 1284 1285 1286 1287 1288 1289 1290 1291 1292 1293 1294 1295 1296 1297 1298 1299 1300 1301 1302 1303 1304 1305 1306 1307 1308 1309 1310 1311 1312 1313 1314 1315 1316 1317 1318 1319 1320 1321 1322 1323 1324 1325 1326 1327 1328 1329 1330 1331 1332 1333 1334 1335 1336 1337 1338 1339 1340 1341 1342 1343 1344 1345 1346 1347 1348 1349 1350 1351 1352 1353 1354 1355 1356 1357 1358 1359 1360 1361 1362 1363 1364 1365 1366 1367 1368 1369 1370 1371 1372 1373 1374 1375 1376 1377 1378 1379 1380 1381 1382 1383 1384 1385 1386 1387 1388 1389 1390 1391 1392 1393 1394 1395 1396 1397 1398 1399 1400 1401 1402 1403 1404 1405 1406 1407 1408 1409 1410 1411 1412 1413 1414 1415 1416 1417 1418 1419 1420 1421 1422 1423 1424 1425 1426 1427 1428 1429 1430 1431 1432 1433 1434 1435 1436 1437 1438 1439 1440 1441 1442 1443 1444 1445 1446 1447 1448 1449 1450 1451 1452 1453 1454 1455 1456 1457 1458 1459 1460 1461 1462 1463 1464 1465 1466 1467 1468 1469 1470 1471 1472 1473 1474 1475 1476 1477 1478 1479 1480 1481 1482 1483 1484 1485 1486 1487 1488 1489 1490 1491 1492 1493 1494 1495 1496 1497 1498 1499 1500 1501 1502 1503 1504 1505 1506 1507 1508 1509 1510 1511 1512 1513 1514 1515 1516 1517 1518 1519 1520 1521 1522 1523 1524 1525 1526 1527 1528 1529 1530 1531 1532 1533 1534 1535 1536 1537 1538 1539 1540 1541 1542 1543 1544 1545 1546 1547 1548 1549 1550 1551 1552 1553 1554 1555 1556 1557 1558 1559 1560 1561 1562 1563 1564 1565 1566 1567 1568 1569 1570 1571 1572 1573 1574 1575 1576 1577 1578 1579 1580 1581 1582 1583 1584 1585 1586 1587 1588 1589 1590 1591 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1599 1600 1601 1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1610 1611 1612 1613 1614 1615 1616 1617 1618 1619 1620 1621 1622 1623 1624 1625 1626 1627 1628 1629 1630 1631 1632 1633 1634 1635 1636 1637 1638 1639 1640 1641 1642 1643 1644 1645 1646 1647 1648 1649 1650 1651 1652 1653 1654 1655 1656 1657 1658 1659 1660 1661 1662 1663 1664 1665 1666 1667 1668 1669 1670 1671 1672 1673 1674 1675 1676 1677 1678 1679 1680 1681 1682 1683 1684 1685 1686 1687 1688 1689 1690 1691 1692 1693 1694 1695 1696 1697 1698 1699 1700 1701 1702 1703 1704 1705 1706 1707 1708 1709 1710 1711 1712 1713 1714 1715 1716 1717 1718 1719 1720 1721 1722 1723 1724 1725 1726 1727 1728 1729 1730 1731 1732 1733 1734 1735 1736 1737 1738 1739 1740 1741 1742 1743 1744 1745 1746 1747 1748 1749 1750 1751 1752 1753 1754 1755 1756 1757 1758 1759 1760 1761 1762 1763 1764 1765 1766 1767 1768 1769 1770 1771 1772 1773 1774 1775 1776 1777 1778 1779 1780 1781 1782 1783 1784 1785 1786 1787 1788 1789 1790 1791 1792 1793 1794 1795 1796 1797 1798 1799 1800 1801 1802 1803 1804 1805 1806 1807 1808 1809 1810 1811 1812 1813 1814 1815 1816 1817 1818 1819 1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828 1829 1830 1831 1832 1833 1834 1835 1836 1837 1838 1839 1840 1841 1842 1843 1844 1845 1846 1847 1848 1849 1850 1851 1852 1853 1854 1855 1856 1857 1858 1859 1860 1861 1862 1863 1864 1865 1866 1867 1868 1869 1870 1871 1872 1873 1874 1875 1876 1877 1878 1879 1880 1881 1882 1883 1884 1885 1886 1887 1888 1889 1890 1891 1892 1893 1894 1895 1896 1897 1898 1899 1900 1901 1902 1903 1904 1905 1906 1907 1908 1909 1910 1911 1912 1913 1914 1915 1916 1917 1918 1919 1920 1921 1922 1923 1924 1925 1926 1927 1928 1929 1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025 2026 2027 2028 2029 2030 2031 2032 2033 2034 2035 2036 2037 2038 2039 2040 2041 2042 2043 2044 2045 2046 2047 2048 2049 2050 2051 2052 2053 2054 2055 2056 2057 2058 2059 2060 2061 2062 2063 2064 2065 2066 2067 2068 2069 2070 2071 2072 2073 2074 2075 2076 2077 2078 2079 2080 2081 2082 2083 2084 2085 2086 2087 2088 2089 2090 2091 2092 2093 2094 2095 2096 2097 2098 2099 2100 2101 2102 2103 2104 2105 2106 2107 2108 2109 2110 2111 2112 2113 2114 2115 2116 2117 2118 2119 2120 2121 2122 2123 2124 2125 2126 2127 2128 2129 2130 2131 2132 2133 2134 2135 2136 2137 2138 2139 2140 2141 2142 2143 2144 2145 2146 2147 2148 2149 2150 2151 2152 2153 2154 2155 2156 2157 2158 2159 2160 2161 2162 2163 2164 2165 2166 2167 2168 2169 2170 2171 2172 2173 2174 2175 2176 2177 2178 2179 2180 2181 2182 2183 2184 2185 2186 2187 2188 2189 2190 2191 2192 2193 2194 2195 2196 2197 2198 2199 2200 2201 2202 2203 2204 2205 2206 2207 2208 2209 2210 2211 2212 2213 2214 2215 2216 2217 2218 2219 2220 2221 2222 2223 2224 2225 2226 2227 2228 2229 2230 2231 2232 2233 2234 2235 2236 2237 2238 2239 2240 2241 2242 2243 2244 2245 2246 2247 2248 2249 2250 2251 2252 2253 2254 2255 2256 2257 2258 2259 2260 2261 2262 2263 2264 2265 2266 2267 2268 2269 2270 2271 2272 2273 2274 2275 2276 2277 2278 2279 2280 2281 2282 2283 2284 2285 2286 2287 2288 2289 2290 2291 2292 2293 2294 2295 2296 2297 2298 2299 2300 2301 2302 2303 2304 2305 2306 2307 2308 2309 2310 2311 2312 2313 2314 2315 2316 2317 2318 2319 2320 2321 2322 2323 2324 2325 2326 2327 2328 2329 2330 2331 2332 2333 2334 2335 2336 2337 2338 2339 2340 2341 2342 2343 2344 2345 2346 2347 2348 2349 2350 2351 2352 2353 2354 2355 2356 2357 2358 2359 2360 2361 2362 2363 2364 2365 2366 2367 2368 2369 2370 2371 2372 2373 2374 2375 2376 2377 2378 2379 2380 2381 2382 2383 2384 2385 2386 2387 2388 2389 2390 2391 2392 2393 2394 2395 2396 2397 2398 2399 2400 2401 2402 2403 2404 2405 2406 2407 2408 2409 2410 2411 2412 2413 2414 2415 2416 2417 2418 2419 2420 2421 2422 2423 2424 2425 2426 2427 2428 2429 2430 2431 2432 2433 2434 2435 2436 2437 2438 2439 2440 2441 2442 2443 2444 2445 2446 2447 2448 2449 2450 2451 2452 2453 2454 2455 2456 2457 2458 2459 2460 2461 2462 2463 2464 2465 2466 2467 2468 2469 2470 2471 2472 2473 2474 2475 2476 2477 2478 2479 2480 2481 2482 2483 2484 2485 2486 2487 2488 2489 2490 2491 2492 2493 2494 2495 2496 2497 2498 2499 2500 2501 2502 2503 2504 2505 2506 2507 2508 2509 2510 2511 2512 2513 2514 2515 2516 2517 2518 2519 2520 2521 2522 2523 2524 2525 2526 2527 2528 2529 2530 2531 2532 2533 2534 2535 2536 2537 2538 2539 2540 2541 2542 2543 2544 2545 2546 2547 2548 2549 2550 2551 2552 2553 2554 2555 2556 2557 2558 2559 2560 2561 2562 2563 2564 2565 2566 2567 2568 2569 2570 2571 2572 2573 2574 2575 2576 2577 2578 2579 2580 2581 2582 2583 2584 2585 2586 2587 2588 2589 2590 2591 2592 2593 2594 2595 2596 2597 2598 2599 2600 2601 2602 2603 2604 2605 2606 2607 2608 2609 2610 2611 2612 2613 2614 2615 2616 2617 2618 2619 2620 2621 2622 2623 26

実施例 6 と同様に、チタニウム板の酸化被膜上に参考例 1 で得たポリアニリン溶液と実施例 1 で得たポリアミックス酸溶液を混合し、それらの混合膜を形成した。ポリアミックス酸の混合割合はポリアニリンに対して 3 0 重量% であった。この膜を 1 規定ポリスチレンスルホン酸水溶液で 5 分間処理してポリスチレンスルホン酸イオンを添加した後、水洗し、室温で 7 2 時間乾燥した。次いで、カーボンペーストでポリアニリン膜のドーブされた部分上に端子を形成し、コンデンサを作成した。この電解コンデンサの特性を測定したところ、1 2 0 H z で静電容

量が 2 3 7 n F / c m ² 、 t a n δ が 6 1 % であり、1 k H z で静電容量が 3 9 n F / c m ² 、 t a n δ が 1 7 5 % であり、 t a n δ が非常に劣っていた。なお、チタニウム酸化膜とポリアニリン膜の密着性は良好であった。

【 0 0 3 8 】

【発明の効果】本発明によれば、誘電特性が良好で、誘電体酸化膜とポリアニリン固体電解質との密着性が良好な固体電解コンデンサを簡便で歩留りよく製造することができ、工業的に極めて有用である。